

**ОЦЕНКА ПОВЕРХНОСТНЫХ ПРОТОЛИТИЧЕСКИХ ЦЕНТРОВ ТОНКОВОЛОКНИСТЫХ
МАТЕРИАЛОВ НА ПОЛИМЕРНОЙ ОСНОВЕ МЕТОДАМИ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ И
ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ**

М.В. Шерстобоева¹, Е.Е. Емельяненко², Г.В. Лысак²

Научный руководитель: доцент, к.х.н Л.Н. Скворцова¹

¹Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

²Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: merycher@mail.ru

**ASSESSMENT OF SURFACE PROTOLYTIC CENTRES OF FINE-FIBER PLASTICS BY IR
SPECTROSCOPY AND POTENTIOMETRIC TITRATION**

M.V. Sherstoboeva¹, E.E. Emelianenko², G.V. Lysak²

Scientific Supervisor: Ph.D., Assoc. Prof. L.N. Skvortsova¹

¹Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

²Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: merycher@mail.ru

Abstract. *Protolytic properties of fine-fiber plastics (FFP) based on polypropylene (PP), polyethylene terephthalate (PET) and polycarbonate (PC) were investigated. Acidic (carboxylic, hydroxyl) and basic Lewis centers (esters, carbonates, epoxies) were discovered on a surface of FFP using by IR spectroscopy. The number of active groups of various nature and their pKa values were estimated by potentiometric titration of FFP in aqueous and non-aqueous media. The fibers tested possess low capacity for both acidic and basic centers on it.*

Тонковолокнистые полимерные материалы (ТВПМ) на основе полипропилена (ПП), полиэфигов, гетероцепных и других термопластичных полимеров синтезированы сравнительно недавно, но уже успешно применяются в качестве адсорбентов для очистки воды от тяжелых и токсичных металлов, сбора нефти и нефтепродуктов с поверхности загрязненных водных бассейнов, как фильтровальные, геотекстильные материалы. Кроме того, ТВПМ могут выступать носителями для каталитически активных частиц. Они дешевы, доступны, способны к регенерации и могут быть легко утилизированы. Эффективность применения ТВПМ зависит от протолитических свойств их поверхности, природы и количества активных центров. Поскольку активные центры ТВПМ характеризуются слабыми протолитическими свойствами, для определения их количества и силовых показателей (рКа) использовали метод потенциометрического титрования в неводных средах.

Цель работы: определение поверхностных центров ТВПМ на различной основе и оценка их протолитических свойств методами ИК-спектроскопии и потенциометрического титрования в неводных средах.

В работе изучены ТВПМ на основе полипропилена (ПП), полиэтилентерефталата (ПЭТФ) и поликарбоната (ПК). ИК-спектры регистрировали на ИК Фурье спектрометре Nicolet 6700 (США), pH и E раствора измеряли на pH-метр/милливольтметре РР-15 (Германия). Потенциометрическое титрование кислотных центров проводили раствором NaOH в водно-ДМФ среде (40 : 60), основных центров – раствором HClO₄ в уксусной кислоте.

Отнесение полос поглощения ТВПМ в ИК-спектрах осуществляли на основе литературных данных [1]. Результаты идентификации функциональных групп на поверхности волокон методом ИК-спектроскопии представлены в таблице 1. Видно, что ТВПМ имеют кислотные (карбоксильные) и основные центры Льюиса (эфиры, эпокисы), которые в воде характеризуются слабыми протолитическими свойствами.

Таблица 1

Результаты идентификации поверхностных центров ТВПМ методом ИК-спектроскопии

№	Основа	ν , см ⁻¹		Отнесение полос
		Исходный полимер	ТВПМ	
1	ПП	3250–3500 2966 (сл.); 2918 (сл.) 1740 (сл.); 1650 (сл.) 1376; 1456	отсут. 2966; 2918 1717 1376 (сл.); 1456 (сл.) 1241; 1094	ОН (–COOH, H ₂ O) C–H (–CH ₂ –, –CH ₃) C=O (–COOH) C–H; C=C C–O–C
2	ПЭТФ	3250–3650 2983; 2890 1718 1259; 1118; 1097	3402 (сл.) 2983; 2890 (сл.) 1718 1259; 1118; 1097	ОН (–COOH, H ₂ O) C–H (–CH ₂ –, –CH ₃) C=O (–COOH, –COO–) –COO–
3	ПК	2988; 2870 1771 1504 1221; 1107; 1079	2988; 2870 1771 1504 1221; 1107; 1079	C–H (–CH ₂ –, –CH ₃) C=O (–O–C–O–) C=C –O–C–O–

Для оценки слабокислотных центров получены кривые потенциометрического титрования ТВПМ раствором NaOH в водно-ДМФ среде (рис. 1).

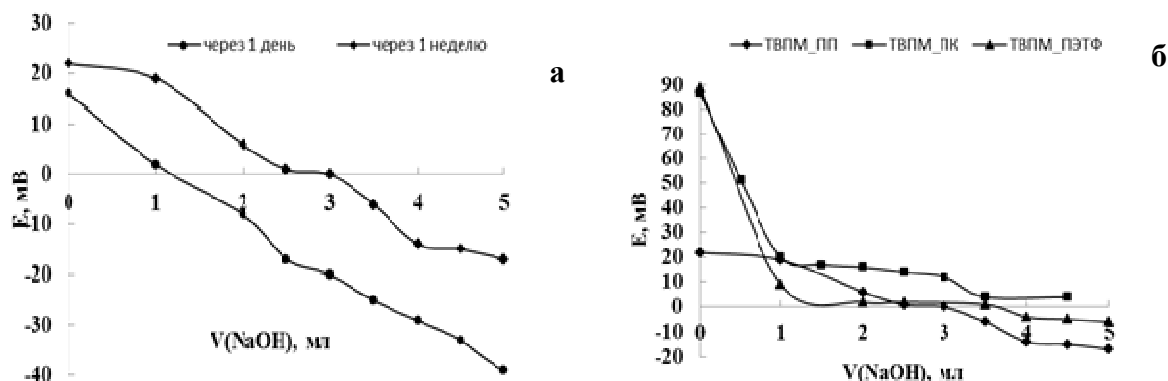


Рис. 1. Кривые потенциометрического титрования ТВПМ в водно-ДМФ среде раствором NaOH: а – ТВПМ на основе ПП во времени; б – ТВПМ на основе ПП, ПЭТФ и ПК (измерение E через неделю)

На рис. 1а представлены кривые титрования ТВПМ на основе ПП с измерением потенциала через сутки и неделю. На кривой титрования проявляется два скачка. Видно, что равновесие в смешанном растворителе при титровании волокон устанавливается продолжительное время (до 7 дней). Кривые титрования ТВПМ на основе ПЭТФ и ПК имеют один скачок. Значения ёмкости различных кислотных центров (Е), полной обменной ёмкости (ПОЕ) ТВПМ и рКа приведены в табл. 2.

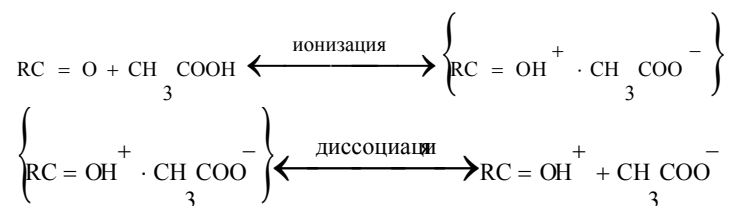
Таблица 2

Результаты определения констант диссоциации (рКа) кислотных центров ТВПМ и их количества методом потенциометрического титрования в среде H₂O:ДМФ

Основа ТВПМ	Е, ммоль/г	ПОЕ, ммоль/г	рКа	[рКа]	
				CH ₃ COOH	катионит КБС
ПП	E ₁ = 0.017 E ₂ = 0.036	0.053	8,13 ± 0,18 8,47 ± 0,11	8,30	8,41
ПЭТФ	0.037	0.037	8,41 ± 0,21		
ПК	1.30	1.30	8,36± 0,16		

Величина рКа ТВПМ согласуются с рКа для мономерного аналога карбоксильных групп – уксусной кислоты и карбоксильного катионообменника типа КБС в водно-ДМФ среде с массовой долей ДМФ 60%.

На кривых титрования ТВПМ раствором HClO₄ в воде и уксусной кислоте скачки практически отсутствовали. Это указывает на то, что в воде основные центры Льюиса характеризуются очень слабыми свойствами. Отсутствие скачков в CH₃COOH может быть связано с тем, что в органическом растворителе преобладают процессы ассоциации и образования ионных пар вследствие его низкой диэлектрической проницаемости [2], то есть процессы диссоциации электронодонорных протолитических центров подавлены. Так, диссоциацию карбонила в уксусной кислоте можно представить следующим образом:



Это не позволило провести оценку ёмкости основных центров ТВПМ и их констант диссоциации.

Таким образом, методом ИК-спектроскопии установлены кислотные (карбоксилы, гидроксилы) и основные центры Льюиса (эфиры, карбонаты, эпоксиды) на поверхности ТВПМ. Кислотные центры характеризуются очень слабыми протолитическими свойствами (рКа~8).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Инфракрасная спектроскопия полимеров / Под ред. И. Деханта. – М.: Химия, 1976. – 471 с.
2. Безуглый В. Д. [и др.] Титриметрические методы анализа неводных растворов. – М.: Химия, 1986. – 386 с.